






Method for adjusting the amount of zinc powder when removing impurities from zinc sulphate solutions

Patent number: DE3819020
Publication date: 1988-12-15
Inventor: JAERVINEN AIMO ENSIO (FI)
Applicant: OUTOKUMPU OY (FI)
Classification:
- international: **C01G9/06; C25C1/16; C25C7/06; C01G9/00; C25C1/00; C25C7/00; (IPC1-7): C25C1/16; C01G9/06**
- european: **C01G9/06; C22B19/26; C25C1/16; C25C7/06**
Application number: DE19883819020 19880603
Priority number(s): FI19870002488 19870603

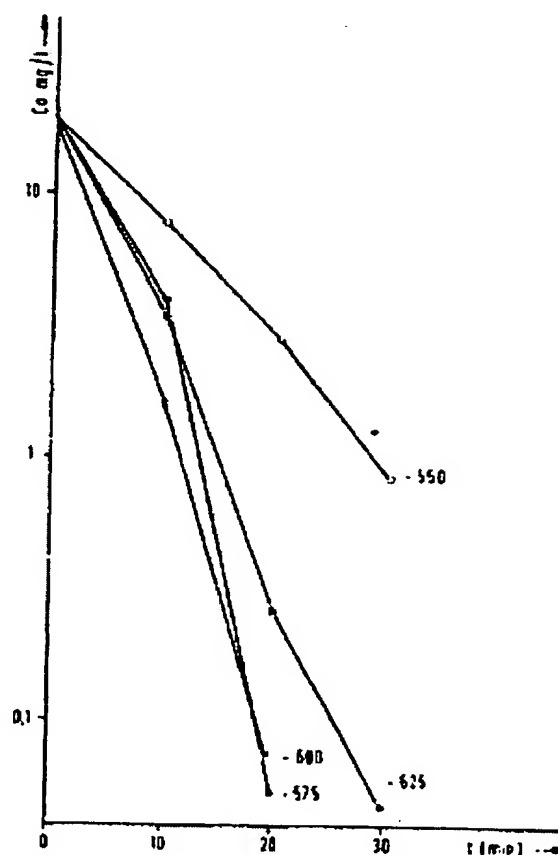
Also published as:

 NL8801406 (A)
 JP63312991 (A)
 FR2616159 (A1)
 FI872488 (A)
 IT1217750 (B)

Report a data error here

Abstract of DE3819020

The invention relates to the removal of impurities from zinc sulphate solution en route to electrolytic refinement of zinc, and in particular to adjusting the amount of zinc powder which is used in removing impurities. The removal of impurities such as, e.g., copper, cobalt, nickel and germanium, as well as cadmium, is carried out in such a way that they are cemented with zinc powder, a measurement of the redox potential being carried out to optimise the amount of zinc powder employed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

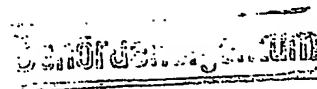


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 38 19020 A 1

⑤1 Int. Cl. 4:
C25 C 1/16
C 01 G 9/06

②1 Aktenzeichen: P 38 19 020.6
②2 Anmeldetag: 3. 6. 88
②3 Offenlegungstag: 15. 12. 88



DE 38 19020 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

03.06.87 FI 872488

⑦1 Anmelder:

Outokumpu Oy, Helsinki, FI

⑦4 Vertreter:

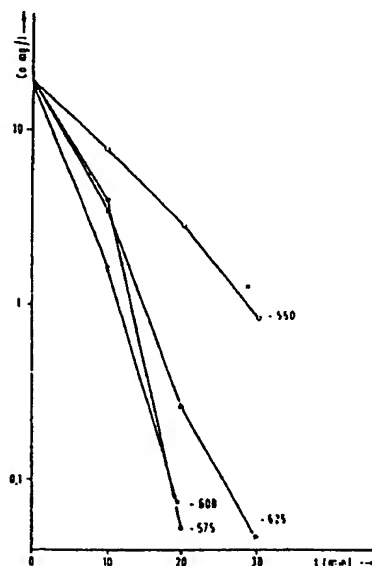
Zipse, E., Dipl.-Phys., 7570 Baden-Baden; Habersack,
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:

Järvinen, Aimo Ensio, Kokkola, FI

⑤4 Verfahren zum Einstellen der Menge an Zinkpulver beim Entfernen von Verunreinigungen aus Zinksulfatlösungen

Die Erfindung betrifft die Entfernung von Verunreinigungen aus Zinksulfatlösungen auf dem Weg zum elektrolytischen Raffinieren von Zink, und insbesondere das Einstellen der Menge an Zinkpulver, die bei der Entfernung von Verunreinigungen eingesetzt wird. Die Entfernung von Verunreinigungen wie z. B. Kupfer, Kobalt, Nickel und Germanium wie auch Cadmium wird so ausgeführt, daß man sie mit Zinkpulver zementiert, wobei eine Redoxpotentialmessung zum Optimieren der Menge an eingesetztem Zinkpulver verwendet wird.



DE 38 19020 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einstellen der Menge an Zinkpulver, die bei der Abscheidung der Verunreinigungen einer
zum elektrolytischen Raffinieren von Zink vorgesehenen Zinksulfatlösung verwendet wird, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man die Menge des zugesetzten Zinkpulvers mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen
einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des zugesetzten Zinkpulvers
mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen einstellt, die bei der Stufe der Kobaltentfernung der Lösungsreini-
gung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Beschickung mit Zinkpulver zur
Abscheidung von Kupfer das Redoxpotential so einstellt, daß es bezogen auf die Kalomelektrode im
Bereich von -480 bis -550 mV bleibt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Beschickung mit
Zinkpulver zur Abscheidung von Kobalt, Nickel und Germanium das Redoxpotential so einstellt, daß es
bezogen auf die Kalomelektrode im Bereich von -570 bis -650 mV bleibt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des zugesetzten Zinkpulvers
bei einem Batch-Verfahren mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen einstellt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des zugesetzten Zinkpulvers
bei einem kontinuierlichen Verfahren mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen einstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des zugesetzten Zinkpulvers
bei einem Arsen als Hilfsstoff verwendenden Verfahren mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen einstellt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des zugesetzten Zinkpulvers
bei einem Antimon als Hilfsstoff verwendenden Verfahren mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen ein-
stellt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Zinksulfatlösungen auf dem Weg zum elektrolytischen Raffinieren von Zink und insbesondere zum Einstellen der Menge an Zinkpulver, die bei der Entfernung von Verunreinigungen verwendet wird. Die Entfernung von Verunreinigungen, wie z. B. Kupfer, Kobalt, Nickel und Germanium sowie Cadmium wird durchgeführt, indem man sie mit Hilfe von Zinkpulver zementiert, wobei die Menge des eingesetzten Zinkpulvers durch die Anwendung von Redoxpotentialmessungen optimiert wird.

Die in elektrolytischen Zinkverfahren eingesetzten hauptsächlichsten Rohmaterialien sind Zinkkonzentrate, die zunächst auf oxidierende Weise calciniert werden. Das calcinierte Produkt wird in einer rückgeführten sauren, Schwefelsäure enthaltenden Lösung gelöst, die von der elektrolytischen Abscheidung rückgewonnen wird. Die unlöslichen Bestandteile werden aus der beim Lösungsprozeß entstehenden Zinksulfatlösung abgetrennt. Die Lösung wird weiter der Lösungsreinigung zugeführt, wobei alle edleren Elemente als Zink entfernt werden. Nach der Lösungsreinigung wird die Lösung der Elektrolyse zugeführt.

Die Rohlösung eines Zinkverfahrens enthält eine Reihe von edleren Elementen als Zink, wobei deren Gehalt gemäß den Konzentrationen und anderen Bestandteilen variiert. Die wichtigsten unter ihnen sind Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon, Germanium und Thallium. Weil diese Elemente edler als Zink sind, neigen sie dazu, sich bei der Elektrolyse auf der Kathode abzuscheiden. Dies ist nicht erwünscht, weil sie das abgeschiedene Zink verunreinigen, und weil einige dieser Elemente Nebenreaktionen (Wasserstoffentwicklung) verursachen.

Weil die vorerwähnten Elemente edler als Zink sind, kann man sie aus der Lösung mit Hilfe von metallischem Zink zementieren. Dieses Verfahren wird fast ausschließlich bei der Zinkherstellung verwendet, jedoch mit der Ausnahme des Verfahrens der Lösungsreinigung, wo die edleren Metalle als Zink aus dem Zinkelektrolyten mit Hilfe einer Extraktion mit β -Naphthol entfernt werden.

Obwohl das bei der Lösungsreinigung verwendete allgemeine Zementierungsmittel metallisches Zink ist, werden normalerweise einige Hilfsstoffe, wie z. B. Arsen oder Antimon eingesetzt. Bei der Verwendung von Antimon sind die Reinigungsstufen im allgemeinen kontinuierlich arbeitende Stufen, so daß die erste Stufe die Entfernung von Cadmium und Kupfer und die zweite Stufe die Entfernung von Kobalt und Nickel umfaßt; die zweite mögliche Stufe ist dabei hauptsächlich eine Unterstützungsstufe für das vorausgehende Verfahren.

Grundsätzlich existieren zwei unterschiedliche Verfahren, die als Hilfsstoff von Zink Arsen einsetzen. Gemäß dem ersten Verfahren werden aus dem Zinkelektrolyten in der ersten Stufe der Lösungsreinigung Kupfer, Kobalt und Nickel entweder im Batch-Verfahren oder im kontinuierlich arbeitenden Verfahren entfernt. Die zweite Stufe ist die Entfernung von Cadmium, und die dritte Stufe — falls erforderlich — wird als Unterstützungsstufe für das Verfahren verwendet.

Gemäß dem zweiten Lösungsreinigungsverfahren unter Verwendung von Arsen als Hilfsstoff von Zink findet die Lösungsreinigung in drei Stufen statt, von denen die erste und die dritte Stufe im allgemeinen kontinuierliche und die mittlere Stufe ein automatisches Batch-Verfahren ist. In der ersten Stufe wird der Hauptteil des Kupfers vom Zinkelektrolyten abgetrennt. In der zweiten Stufe wird der Rest des Kupfers zusammen mit Kobalt, Nickel und Germanium abgetrennt. In der dritten Stufe wird hauptsächlich Cadmium abgetrennt.

Die zweite Stufe (das Batch-Verfahren) in einem dreistufigen Lösungsreinigungsverfahren unter Verwendung von Arsen als Hilfsstoff wird normalerweise wie folgt durchgeführt: Das Beschicken des Zinkelektrolyten in den Reaktor wird begonnen. Wenn der Reaktor beispielsweise halb voll ist, wird mit dem Mischen begonnen und das Beschicken von Zinkpulver kann beginnen. Zunächst erfolgt das Beschicken des Pulvers ziemlich schnell, um im

Reaktor einen ausreichenden Gehalt zu erreichen. Gegen Ende des Reaktorfüllvorgangs wird das Beschicken verlangsamt, jedoch noch solange fortgeführt, bis die Gesamtmenge des für den Ansatz berechneten Zinks zugesetzt ist. Nach einer gegebenen Zeitspanne wird für die Lösung eine Co-Analyse durchgeführt, und falls diese zeigt, daß Kobalt in einer genügenden Menge abgeschieden ist, ist der Ansatz fertig. Wenn das Analysenergebnis unzureichend ist, wird die Beschickung mit Pulver bis zum Erreichen einer angemessenen Kobaltabscheidung fortgesetzt. Die erhaltene Abscheidung wird nicht nach jeder Abscheidung entfernt, vielmehr werden nacheinander mehrere Abscheidungen durchgeführt, wobei die Abscheidung nur von Zeit zu Zeit entfernt wird.

Das Dosieren des Zinkpulvers hat ein großes Problem dargestellt. Allgemein wurde eine "ausreichende" Pulvermenge zum Erreichen eines guten Endergebnisses zugesetzt. Selbst kleine Störungen führen normalerweise zu einer Zunahme bei der Verwendung des Pulvers und die Rückkehr zu den früheren kleineren Zugaben hat große Anstrengungen erfordert. Mit anderen Worten gab es keinerlei geeigneten Indikator für die Angemessenheit des eingespeisten Pulvers.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß die Ausfällung der folgenden Gleichung gehorcht:

$$k \times t = \ln \frac{Co}{Cr}$$

wobei

k = Koeffizient der Abscheidungs geschwindigkeit
 t = Abscheidungszeit
 Co = anfänglicher Gehalt
 Cr = Gehalt bei der Laufzeit

Nach dieser Gleichung findet die Abscheidung dann statt, wenn im Reaktor die richtigen Bedingungen vorliegen, die Menge an Zinkpulver ausreichend ist usw. Es wird jedoch gezeigt, daß eine Zunahme der Zugabe an Pulver über den Punkt der "ausreichenden Menge" hinaus die Abscheidung nicht beschleunigt. Auf der anderen Seite kann ein übermäßiger Einsatz des Pulvers die Reaktion sogar verlangsamen, wobei der Grund dafür die Bildung von alkalischem Zinksulfat ist.

In der finnischen Veröffentlichungsschrift 66 027 wird ein Lösungsreinigungsverfahren für Zinkelektrolyt beschrieben, bei dem die bei der Entfernung von Kupfer benötigte Menge an Zinkpulver so eingestellt wird, daß sie ungefähr der stöchiometrischen Menge entspricht, die zum Entfernen des Kupfers aus der Lösung erforderlich ist. Die Zugabe von Zinkpulver kann mit Hilfe des Redoxpotentials der Elektrolytlösung eingestellt werden. Das Redoxpotential wird zur Steuerung der Zugabe von Zinkpulver so eingestellt, daß das Potential des Elektrolyten innerhalb des Bereiches von +200 bis -600 mV gehalten wird. Der eingesetzte Redoxbereich definiert das Ausmaß der Kupferentfernung und begrenzt das Abscheiden anderer Metalle. Die Lösung, aus der Kupfer entfernt ist, wird weiter der Entfernung von Kobalt zugeführt.

In der Publikation von Sawaguchi et. al. "Zinc Electrolyte Purification at Ijima Zinc Refinery", MMIJ/AusIMM Joint Symposium 1983, Sendai, S. 217-229, wird darauf hingewiesen, daß zum Einstellen des Germaniumgehalts die Einstellung eines Potentials eingesetzt wurde, um den Germaniumpegel in der Elektrolytlösung in der zweiten Stufe der Lösungsreinigung hinreichend niedrig zu machen. Wenn das Potential dementsprechend innerhalb des Bereiches von -610 bis -640 mV eingestellt wird, kann der Germaniumpegel unterhalb von 10 ppm gehalten werden.

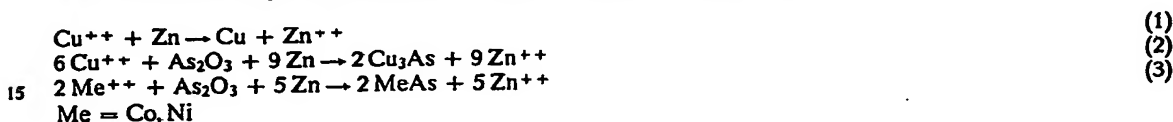
In der vorerwähnten Publikation wurde die Messung eines Redoxpotentials verwendet, um das Ausmaß der Entfernung des aus der Lösung zu entfernenden Metalls einzustellen. Dies ist selbstverständlich im Hinblick auf die Qualität des Endproduktes ein wichtiger Faktor. Ein anderer Faktor, der die Produktionskosten von Zink beeinflußt, ist die bei der Lösungsreinigung eingesetzte Zinkpulvermenge. Wie aus der finnischen Veröffentlichung 66 027 deutlich wurde, entspricht z. B. bei der Entfernung von Kupfer die anfängliche Menge des zugegebenen Zinkpulvers grob der stöchiometrischen Menge, wonach das Pulver gemäß den Anforderungen der Situation zugegeben wird. Es trifft zu, daß die erwähnte Publikation die Einstellung der Zugaben mit der Hilfe des Redoxpotentials erwähnt, andererseits spiegelt der angegebene Bereich (+200 bis -600 mV) wieder, daß die gegenseitige Abhängigkeit zwischen der Zugabe und dem Potential unklar geblieben ist.

Erfindungsgemäß kann mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen die Zugabe von Zinkpulver insbesondere bei der Lösungsreinigung von Zinkelektrolyt so eingestellt werden, daß sie innerhalb des optimalen Bereichs bleibt. Die wesentlichen charakteristischen Merkmale der Erfindung werden aus dem beigefügten Anspruch 1 deutlich.

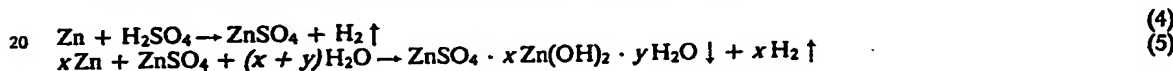
In der zweiten Stufe der Lösungsreinigung - bei der sogenannten Kobaltentfernung - wird das nach der Entfernung von Kupfer verbliebene Kupfer aus der Lösung zusammen mit Kobalt, Nickel und Germanium abgeschieden. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Mengen der Elemente, die in die zweite Stufe der angewandten Lösungsreinigung eintreten. Die Restgehalte der aus der zweiten Stufe enthaltenen Lösung müssen extrem gering sein:

Element	Anfangsgehalt	Endgehalt
Cu	50—150 mg/l	< 0,1 mg/l
Co	10—50 mg/l	< 0,2 mg/l
Ni	10—50 mg/l	< 0,1 mg/l
Ge	0,1—3 mg/l	< 0,02 mg/l

Wie vorstehend ausgeführt wurde, werden bei der Abscheidung metallisches Zinkpulver und As_2O_3 verwendet. Der Abscheidungs Vorgang folgt den folgenden Reaktionsgleichungen:



Die Abscheidung von Germanium ist unbekannt. Als Nebenreaktion findet Auflösung von Zn-Pulver statt:



Die Arsenmenge wird in einfacher Weise gemäß dem anfänglichen Gehalt eingestellt. Infolgedessen führt der Einsatz einer zu niedrigen oder zu großen Menge zu Schwierigkeiten bei der Abscheidung oder bei einem hohen Endgehalt an Arsen.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß man durch Einstellen der Menge an zugegebenem Zn-Pulver mit Hilfe des Redoxpotentials optimale Abscheidungsbedingungen ohne die Verwendung übermäßiger Mengen an Zn-Pulver einhalten kann. Gleichzeitig zeigt die Messung auch mögliche Störungen bei der Zugabe von Pulver auf. Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnung beschrieben, in der die wesentlichen Merkmale der Erfindung graphisch erläutert sind; es zeigt:

Fig. 1 die Kobaltentfernung aus der Elektrolytlösung bei unterschiedlichen Werten des Redoxpotentials als Funktion der Zeit;

Fig. 2 die Entfernung von Nickel in gleicher Weise wie oben; und

Fig. 3 die Entfernung von Germanium in gleicher Weise wie oben.

Aus der Zeichnung wird deutlich, daß das Maximum bei der Abscheidung von Kobalt und Nickel bereits beim Potential -575 mV erreicht wird. Das Maximum bei der Abscheidung von Germanium fällt in den Bereich von -600 bis -625 mV. Das Redoxpotential wurde mit einer Platinelektrode gemessen, die eingesetzte Bezugselektrode war eine Kalomelektrode.

Bei den dazu angestellten Forschungsarbeiten wurde gefunden, daß man durch Einstellen der Zugabe von Pulver mit Hilfe von Potentialmessungen die Menge des eingesetzten Zn-Pulvers in einfacher Weise bis auf die Hälfte der früher eingesetzten Menge vermindern kann, wobei das Ausmaß an Verunreinigungen das gleiche bleibt. Dies bedeutet, daß die Produktionskapazität einer Anlage wesentlich gesteigert werden kann, wobei der erreichte Nutzen gemäß dem Gewinn berechnet werden kann, wenn die Elektrolyse der limitierende Faktor des Verfahrens ist. Die Verminderung der Produktionskosten von Zinkpulver bedeutet alleine ebenfalls einen beachtlichen Nutzen.

Gemäß dem neuen Einstellverfahren wird die Zugabe an Zn-Pulver in den Reaktor mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen während der Dauer des Füllens des Reaktors bei der zweiten Stufe der Lösungsreinigung auf einen gewissen Wert eingestellt. Die Menge des eingesetzten Pulvers wird so gewählt, daß das zusammen mit der Lösung in den Reaktor eintretende Cu^{2+} das Kobaltarsenid oder das Nickelarsenid der bereits im Reaktor vorhandenen Abscheidung nicht löst, jedoch Kupfer abgeschieden wird. Auf der anderen Seite muß die Zugabe an Zinkpulver so sein, daß sich das Zn-Pulver nicht löst und daß kein Arsenwasserstoff gebildet wird, obwohl die Lösung auch Arsen enthält. Wenn Arsenwasserstoff gebildet wird, ist dies als solches wegen der Umweltgefährdung gefährlich, führt jedoch darüber hinaus selbstverständlich zu vermehrtem Verbrauch an Zinkpulver. Wir konnten zeigen, daß beim Einsatz der Potentialeinstellung die Menge an Arsenwasserstoff, die zusammen mit den Abgasen freigesetzt wird, beträchtlich geringer als zuvor ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Potential jetzt keinen so niedrigen Wert erreicht, daß die Entstehung von Arsenwasserstoff möglich wäre. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß es in dieser Stufe eine gute Lösung darstellt, das Redoxpotential innerhalb des Bereiches von -480 bis -550 mV gegen die Kalomelektrode einzustellen. Wenn der Reaktor voll ist, wird das nach der ersten Stufe der Lösungsreinigung in der Lösung verbliebene Kupfer ebenfalls gemäß der vorstehenden Beschreibung entfernt. Danach wird die Zugabe von Zinkpulver so eingestellt, daß die Abscheidung von Kobalt, Nickel und Germanium beginnt. In der Praxis beträgt dieser Potentialbereich -570 bis -650 mV gegen die Kalomelektrode. Jede Verunreinigung hat ihren eigenen Potentialbereich, wobei die Menge an alter, im Reaktor vorhandener Abscheidung den optimalen Bereich beeinflusst.

Bei Einsatz der Redoxpotentialmessung ist es somit möglich, die Zugabe an Zinkpulver so einzustellen, daß das gewünschte Potential aufrechterhalten wird und daß diese Metalle abgeschieden werden, jedoch gleichzeitig ein übermäßiger Einsatz an Zn-Pulver vermieden wird. Wenn die Gehalte der in den Reaktor einzuspeisenden Lösung bezüglich der verschiedenen Verunreinigungen ebenso bekannt ist wie die Menge an im Reaktor nach den vorausgehenden Ansätzen vorhandener Abscheidung, ist es möglich, die Abscheidungszeit experimentell zu

definieren, wonach die Beschickung mit Pulver gestoppt wird.

Vorstehend wurde das Einstellen des Redoxpotentials in der zweiten Stufe der Lösungsreinigung beschrieben, wo das Verfahren als Batch-Verfahren betrieben wird. Das Einstellen des Redoxpotentials kann jedoch auch bei einem kontinuierlichen Verfahren verwirklicht werden. Entsprechend kann die Entfernung von Kobalt auf kontinuierliche Weise erfolgen oder man kann das Einstellen des Redoxpotentials in anderen Stufen der Lösungsreinigung einsetzen. 5

In der vorstehenden Beschreibung wurde die Erfindung hauptsächlich in bezug auf ein Verfahren beschrieben, welches Arsen als Hilfsstoff einsetzt. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß man das Verfahren auch auf Verfahren anwenden kann, die andere Hilfsstoffe einsetzen, wobei es bei dieser Verwendung mit dem Gedanken der vorliegenden Erfindung vollständig übereinstimmt. Die optimalen Werte des Redoxpotentials können im Vergleich zu den vorstehenden Daten geringfügig, nicht jedoch in wesentlichem Umfang, variieren. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

3819020

1/3

Fig. 1 A 1/1

•• Nummer:

38 19 020

•• Int. Cl.⁴:

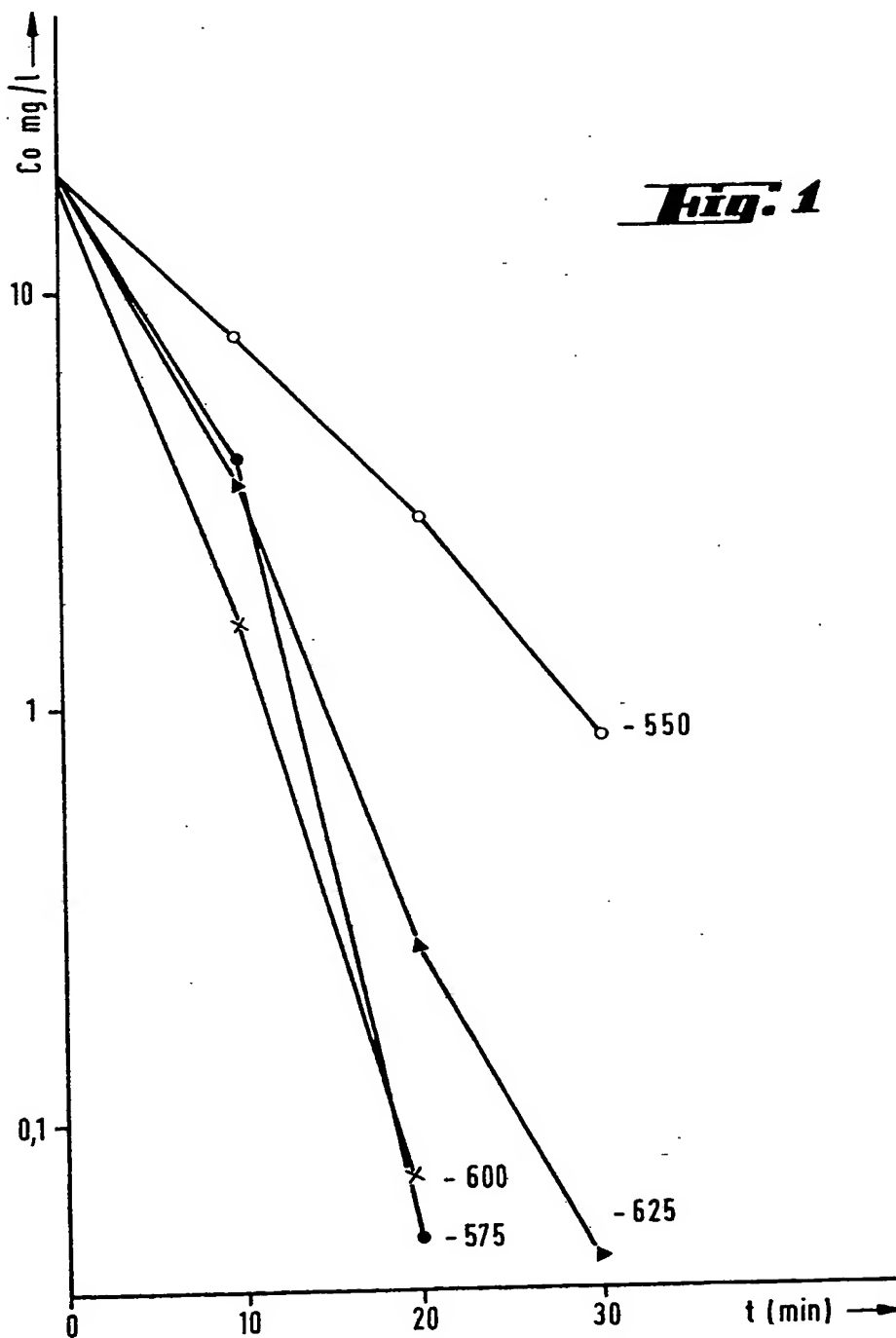
C 25 C 1/16

•• Anmeldetag:

3. Juni 1988

Offenlegungstag:

15. Dezember 1988



3819020

